Analyse der Mutterlauge aus der See-Saline zu Pirano.

Von **Dr. J. J. Pohl.**

Die Untersuchung der Mutterlaugen von See-Salinen bietet in industrieller Beziehung doppeltes Interesse dar. Zuerst hinsichtlich des Salzerzeugungs-Processes, da die Zusammensetzung des Seewassers als bekannt angenommen, die Analyse der Mutterlaugen die Verluste von Chlornatrium zeigt; dann aber rücksichtlich des Gehaltes an Brom- und Jodverbindungen, welche aus dem Meerwasser in den Mutterlaugen concentrirt vorhanden sind und zur einträglichen fabriksmässigen Darstellung des Jods und Broms dienen können. Aber abgesehen vom industriellen Standpunkte bieten derartige Untersuchungen dem Chemiker einige Einsicht in das Verhältniss, in welchem die Mengen im Seewasser gelöster Substanzen bei steigender Dichte der Flüssigkeit zu- oder abnehmen.

Leider kamen nur sehr wenige derartige Untersuchungen zur Veröffentlichung und der Mangel an grösseren zusammenhängenden Arbeiten mag bei der Wichtigkeit des Gegenstandes die Mittheilung nachstehender Analyse der Mutterlauge aus den See-Salinen von Pirano in Istrien entschuldigen. Die Analyse wurde übrigens von mir bereits im Beginne des Jahres 1855 ausgeführt.

Die Zusammensetzung der in Rede stehenden Mutterlauge steht offenbar im innigen Zusammenhange mit jener des zur Salzerzeugung benutzten Seewassers. Leider war vom letzteren keine Probe eingesandt. Es mögen daher, bevor ich zur Mittheilung der eigenen Resultate übergehe und in Ermanglung von Analysen des Meerwassers aus der Umgegend von Pirano, hier die Untersuchungen des Lagunenwassers von Venedig und des Wassers aus dem mittelländischen Meere bei Cette, ausgeführt von Calamai[1]) und Usiglio[2]), Platz finden.

---

[1]) Gazzetta Toscana delle scienze medico-fisiche, 1847, pag. 113.

[2]) Comptes rendus, tome 27, pag. 429. Annales de Chimie et de Physique. III. Série, tome 27, pag. 92.

Es enthalten:

1000 Theile Wasser	der Lagunen;		des mittelländischen Meeres	
	Dichte 1·0184		1·0258	
Eisenoxyd	—	Theile,	0·003	Theile,
Kohlensauren Kalk . .	—	„	0·114	„
Schwefelsaure Magnesia	—	„	2·477	„
Brommagnium . . .	—	„	—	„
Schwefelsauren Kalk .	0·602	„	1·357	„
Chlormagnium . . .	2·591	„	3·219	„
Chlorkalium . . .	0·833	„	0·505	„
Bromnatrium . . .	—	„	0·556	„
Chlornatrium . . .	22·346	„	29·424	„
Zusammen	29·122	Theile,	37·655	Theile.

Usiglio dampfte ferner das Wasser des mittelländischen Meeres bis zu verschiedenen Dichten ein und bestimmte dann in den erhaltenen Flüssigkeiten die Menge der gelösten Substanzen, bezogen auf einen Liter Seewasser[1]).

Da jedoch bei dieser Darstellungsweise die Übersichtlichkeit der gewonnenen Resultate verloren geht, so habe ich es vorgezogen, Usiglio's Angaben auf 1000 Gewichtstheile Flüssigkeit zu reduciren, woraus nachstehendes Schema folgt:

1000 Gewichtstheile Seewasser enthalten:

bei den Dichten	1·210	1·264	1·320	
Schwefelsauren Kalk .	1·71	0·00	0·00	Theile.
Schwefelsaure Magnesia	18·72	62·33	86·75	„
Chlormagnium . . .	24·43	80·44	148·09	„
Chlorkalium	4·05	14·50	24·98	„
Bromnatrium	4·32	11·65	15·45	„
Chlornatrium	222·43	168·55	121·25	„
Summe	275·73	337·47	396·52	Theile.

Die mir übermittelte Mutterlauge betrug der Menge nach ungefähr 16 Kilogramm, befand sich in einem wohlverspundeten kleinen Fässchen und hatte rings an den Wänden eine feste Salzkruste abgesetzt, welcher Sand und Thier-Überreste beigemengt waren. Die gelblichbraune Flüssigkeit war trübe, sehr schwer zu filtriren, so

[1]) Annales de Chimie et de Physique. III. Série, tome 27, pag. 172.

dass erst nach drei Tagen ungefähr ein Kilogramm Flüssigkeit durchs Filter ging, und gab selbst nach längerer Ruhe nur einen unbedeutenden flockigen Absatz ohne deutlich wahrzunehmender Klärung.

Die Dichte der von den ungelösten Substanzen abgeschiedenen, neutral reagirenden Flüssigkeit ergab sich bei 14° C. gleich 1·2761, hierbei jene des Wassers gleich der Einheit gesetzt.

Die vorgenommene qualitative Analyse erwies folgende Bestandtheile:

Thonerde, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, dann Spuren von Eisenoxyd und Ammoniak; ferner Schwefelsäure, Chlor, Brom, sowie Spuren von Phosphorsäure.

Alle Sorgfalt wurde auf die Auffindung von Kohlensäure, Salpetersäure, Fluor und Jod verwendet, jedoch ohne auch nur die geringste Menge dieser Körper ermitteln zu können. Zur Entdeckung des Jods wurde sowohl die Reaction mit Stärke, wie Rose angibt[1]), als auch die mit Kohlensulfid versucht. Fluor suchte ich in dem Rückstande von der zur Trockne eingedampften Flüssigkeit nachzuweisen.

Quantitative Analyse.

Zur Bestimmung der Gesammtmenge fixer Bestandtheile wurde die Mutterlauge zuerst im Wasserbade, dann im Luftbade bei 200° C. getrocknet; eine wegen der grossen Menge gelöster Salze und syrupdicken Consistenz der Flüssigkeit ziemlich schwierig auszuführende Operation.

I. 63·6526 Gramm Flüssigkeit gaben 20·4711 Gramm Rückstand.

II. 13·0045 Gramm Mutterlauge lieferten 4·1604 Gramm Rückstand.

Somit folgt die Menge fixer Bestandtheile in 1000 Gewichtstheilen Mutterlauge von 1·2761 Dichte bei 14° C.

nach . .	I.	II.
zu . . .	321·702	319·920 Theilen,
im Mittel zu	320·811 Theilen.	

Zur Schwefelsäure-Bestimmung verwendete ich 51·6933 Gramm Flüssigkeit und erhielt 4·7589 Gramm schwefelsauren Baryt. Dies gibt in 1000 Theilen der Mutterlauge 31·6042 Theile Schwefelsäure.

Zur Thonerde-, Kalk- und Magnesia-Ermittlung dienten 24·9031 Gramm Flüssigkeit.

---

[1]) Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie. I. Band, Seite 918.

Es wurden erhalten:

Thonerde 0·0002 Gramm, somit in 1000 Theilen 0·008 Theile Thonerde.

Phosphorsaure Magnesia 5·8353 Theile, daher in 1000 Theilen Mutterlauge 84·440 Theile Magnesia.

Kohlensaurer Kalk 0·0002 Theile, also in 1000 Theilen Flüssigkeit 0·005 Theile Kalk.

Zur Trennung des vorhandenen Kaliums und Natriums verfolgte ich zwei verschiedene Wege. Die indirecte Analyse und die directe Bestimmung des Kaliums mittelst Platinchlorid.

Bei der letzteren gaben:

I. 13·0374 Gramm Mutterlauge 1·6409 Gramm Kaliumplatinchlorid entsprechend 0·2634 Gramm Kalium;

II. 11·8931 Gramm Flüssigkeit 1·0537 Gramm der Platinverbindung oder 0·1690 Gramm Kalium.

1000 Gewichtstheile Mutterlauge enthalten daher Kalium

nach . .	I.	II.
	12·5861	14·2115 Theile,
im Mittel . .	13·3988 Theile.	

Bei der indirecten Bestimmung der Alkalien wurde gefunden:

I. Aus 8·8597 Gramm Flüssigkeit die Gesammtmenge von 3·2035 Gramm schwefelsauren Salzen. Hieraus folgt, nach Abzug der schwefelsauren Salze, entstanden aus dem vorhandenen Kalk, der Magnesia und Thonerde, der Gehalt von 1000 Theilen, Mutterlauge an schwefelsaurem Kali und Natron zu 108·1709 Theilen.

Ferner 5·8313 Gramm schwefelsauren Baryt oder 2·0012 Theile Schwefelsäure, daher nach Abzug der an die eben genannten Basen gebundenen Schwefelsäure, bezogen auf 1000 Theile Flüssigkeit, 225·8779 Theile Schwefelsäure.

II. 14·2288 Gramm Mutterlauge gaben 5·0813 Gramm schwefelsaure Salze, somit wieder in 1000 Theilen 103·7037 Theile schwefelsaures Kali und Natron.

Ferner 9·3608 Gramm schwefelsauren Baryt oder 3·1866 Gramm Schwefelsäure. Dies gibt, bezogen auf 1000 Theile Flüssigkeit, 54·9967 Theile an Kali und Natron gebundene Schwefelsäure.

Es sind somit in 1000 Theilen Mutterlauge enthalten:

nach	I.	II.
Kalium	17·384	15·262 Theile.
Natrium . . .	22·494	22·577 „

Im Mittel: Kalium 16·323; Natrium 22·535 Theile.

Da den befolgten Methoden nach die indirecte Bestimmung des Kaliums für schärfer als die directe angesehen werden muss, so ist selbe bei der weitern Ableitung der Resultate allein berücksichtigt.

Zur Chlor- und Brom-Bestimmung wurden 26·0768 Grammen Mutterlauge mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und 17·8390 Grammen Brom- und Chlorsilber erhalten, was für 1000 Theile Flüssigkeit 684·0947 Theile gibt. Da mir die directe Trennung des in diesem Niederschlage enthaltenen Broms und Chlors mittelst Chlor zu umständlich erschien, zog ich, wie bei Ermittelung der Alkalien, die indirecte Analyse vor.

Vorerst musste jedoch eine Berechnung der näheren Bestandtheile der Mutterlauge, abgeleitet aus den bisherigen Daten, erfolgen.

Aber:

0·008 Theile Thonerde brauchen 0·0701 Theile Schwefelsäure und liefern neutrale schwefelsaure Thonerde	0·0781 Theile.
0·005 Theile Kalk erfordern 0·0071 Theile Schwefelsäure und geben schwefelsauren Kalk .	0·0121 „
Es erübrigen also 31·5270 Theile Schwefelsäure, die benöthigen 15·7635 Theile Magnesia um zu liefern schwefelsaure Magnesia	47·2905 „
Der Rest von 68·6765 Theilen Magnesia oder 41·2059 Theilen Magnium ist offenbar an Chlor gebunden und fordert somit 121·9008 Theile Chlor für Chlormagnium	163·1067 „
Dieser Chlormenge entsprechen 493·0973 Theile Chlorsilber. Es bleiben also noch 190·9974 Theile Chlor- und Bromsilber dem an Kalium und Natrium gebundenen Chlor und Brom äquivalent.	
Sämmtliches Kalium, also 16·323 Theile, an Chlor gebunden gedacht, fordert davon 14·7823 Theile vorhanden in 40·7645 Theilen Chlorsilber und gibt Chlorkalium	31·1053 „

Es erübrigen nun 150·2329 Theile Chlor- und Bromsilber, an Natrium gebundenes Brom und Chlor enthaltend. Bedeutet x die Menge des Chlorsilbers und y jene des Bromsilbers, so folgt, da

1 Theil Chlorsilber 0·1602 Theile Natrium und
1 „ Bromsilber 0·1223 „ „ fordert,

$$x + y = 150{\cdot}2329$$
$$0{\cdot}1602\,x + 0{\cdot}1223\,y = 22{\cdot}5350,$$

somit $x = 47{\cdot}7567$ Theilen; $y = 102{\cdot}4762$ Theilen, oder Chlor 11·8061 und Brom 43·5836 Theile.

Der Gehalt von 1000 Theilen Mutterlauge folgt daher

an Chlornatrium . . . . 19·4551 Theile,
„ Bromnatrium . . . . 56·1139 „

Es resultirt schliesslich die Zusammensetzung der untersuchten Mutterlauge, bezogen auf 1000 Gewichtstheile derselben, wie folgt:

Schwefelsaurer Kalk	0·012	Theile,
Schwefelsaure Thonerde	0·078	„
„ Magnesia	47·291	„
Chlormagnium	163·107	„
Chlorkalium	31·105	„
Chlornatrium	19·455	„
Bromnatrium	56·114	„
Eisenoxyd, Ammoniak, Phosphorsäure . . .	Spuren.	
Zusammen	317·162	Theile.

Vergleicht man das Resultat dieser Analyse mit den von Usiglio nach Eindampfen des Seewassers erhaltenen Zusammensetzungen der Mutterlaugen von verschiedener Dichte, so zeigt sich, dass bei dem, ähnlich wie von D'Arcet[1]) vorgenommenen Eindampfen des Meerwassers, bei ungefähr 40° C., der Gehalt an festen Bestandtheilen fast genau proportional mit der Dichte der Flüssigkeit zunimmt. In rascher Ausscheidung, wenn auch nicht proportional der Dichte, sind das Chlornatrium und der Gyps begriffen. Proportional der Dichte nimmt zu der Chlorkaliumgehalt, in einem andern Verhältniss jedoch, die Menge von Bittersalz, Chlormagnium und Brommagnium.

Die von mir ausgeführte Analyse gab jedoch Resultate, welche jene Usiglio's zwar im Allgemeinen bestätigen, aber der Menge der gefundenen Bestandtheile nach keine Einschaltung in seine Versuchsreihe

---

[1]) Annales de l'Industrie Nationale et Étrangère. Tome 4, 1821, pag. 186.

zulassen. Dies trifft besonders den Bromnatrium- und Chlornatrium-Gehalt. Die von Usiglio gefundene weit grössere Menge Chlornatrium dürfte die natürlichste Erklärung in einer Übersättigung der Mutterlaugen durch das Eindampfen im Kleinen finden, während in den Salinen, bei am Ende doch ganz anderen Verhältnissen, diese Erscheinung nicht leicht vorkommen kann.

Der verhältnissmässig geringe Bromnatrium-Gehalt Usiglio's mag wohl zum Theil von der unvollkommenen Trennung des Chlors und Broms aus den Silberverbindungen durch Reduction mittelst Zink herrühren, welche Methode selbst nach Rose's Ausspruch im Allgemeinen keine sehr genauen Resultate liefert. Bei meiner Analyse liegt zwar der Totalfehler derselben auf der Brombestimmung; allein es ist zugleich ersichtlich, dass derselbe nur unbedeutend sein könne. Immerhin folgt aus dieser Vergleichung, wie wünschenswerth es wäre, eine mit aller Sorgfalt vorgenommene Untersuchung der verschiedenen, bei der Seesalz-Erzeugung vorkommenden Mutterlaugen zu besitzen.